

Compressed washing and cleaning agents with high powder density - are obtd. by compressing premix of solid anionic surfactants, builders and alkalising agents and liq. fatty acid alkyl ester alkoxylate nonionic surfactant

Patent Number : DE19509752

International patents classification : C11D-001/83 C11D-017/06 C11D-001/74 C11D-017/00

• Abstract :

DE19509752 A Prepn. of compressed washing and cleaning agents with high powder density comprises forming and compressing a premix of solid and liq. washing agent components in which the solid components comprise anionic surfactant, builders and alkalising agents, and the liq. component comprises nonionic surfactants of which more than 50% are fatty acid alkyl ester alkoxylates of formula R1-CO2-(AO)m-R2 (I) or (II), where R1 = 5-21C opt. branched, opt. satd. alkyl gp.; R2 = H or 1-6C opt. branched, opt. satd. alkyl gp.; R3-R5 = H or -CO-R6 with the proviso that R3-R5 may not all be H simultaneously; R6 = 5-21C opt. branched, opt. satd. alkyl gp.; AO = a 2-4C alkylene oxide unit; and m, n, o and p = 1-60, pref. 1-30 and partic. 3-12.

Pref. the non-ionic surfactant component may be a mixt. of fatty acid alkyl ester alkoxylates of formula (I) alkylpolyglycosides (III) and/or polyhydroxy fatty acid amides (IV) in a ratio (I):(III)+(IV) of 1:1 to 9:1. The anionic surfactant may be in liq., pasty or solid form. Bleaching agents such as perborate monohydrate or Na percarbonate may be added as a solid component in amts. of 5-25 wt.% w.r.t. total compsn.. Bleach activators, enzymes, perfumes and colourants may be added subsequently to the extruded compsn., esp. where the enzyme and bleach activator are added as a separately compacted mixt. produced by extrusion or pelleting.

ADVANTAGE - The washing and cleaning agents have a high powder density e.g. of 600-1000 g/l, good powder flow properties, easy solubility in water and good rinsability, without any loss in washing performance in comparison to conventional washing powders. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE19509752 A1 19960919 DW1996-43 C11D-001/83 16p * AP: 1995DE-1009752 19950317

WO9629389 A1 19960926 DW1996-44 C11D-017/06

33p AP: 1996WO-EP00994 19960308 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP-815196 A1 19980107 DW1998-06 C11D-017/06 Ger FD: Based on WO9629389 AP: 1996EP-0906756 19960308; 1996WO-EP00994 19960308 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL

EP-815196 B1 19990811 DW1999-36 C11D-017/06 Ger FD: Based on WO9629389 AP: 1996EP-0906756 19960308; 1996WO-EP00994 19960308 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL

DE59602716 G 19990916 DW1999-44 C11D-017/06 FD: Based on EP-815196; Based on WO9629389 AP: 1996DE-5002716 19960308; 1996EP-0906756 19960308; 1996WO-EP00994 19960308

ES2136391 T3 19991116 DW2000-01 C11D-017/06 FD: Based on EP-815196 AP: 1996EP-0906756 19960308

Priority n° : 1995DE-1009752 19950317; 1995WO-EP04950 19951214

Covered countries : 19

Publications count : 6

Cited patents : EP-266200; EP-586323; JP04164999; JP06108099; JP06116599; US5382375 3.Jnl.Ref

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BEHLER A; BOECKER M; FOERSTER T; GREGER M; KRINGS P; PASTURA A; PFENNIG-DAHMEN R; SANDKUEHLER P

• Accession codes :

Accession N° : 1996-426069 [43]

Related Acc. N° : 1996-301401

Sec. Acc. n° CPI : C1996-134298

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E07 A12-W12A A12-W12B D11-A01 D11-A03 D11-B03 E10-E04G E10-E04K E10-G02G1 E10-G02H1

Derwent Classes : A25 A97 D25 E17

Compound Numbers : 9643-A0601-U

• Update codes :

Basic update code : 1996-43

Equiv. update code : 1996-44; 1998-06; 1999-36; 1999-44; 2000-01

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C11D 17/06, 17/00, 1/74		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/29389
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	26. September 1996 (26.09.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00994		(DE). SANDKÜHLER, Peter [DE/DE]; Zum Lerchenfeld 9, D-41812 Erkelenz (DE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 8. März 1996 (08.03.96)		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 195 09 752.1 17. März 1995 (17.03.95) DE PCT/EP95/04950 14. December 1995 (14.12.95) WO		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: AT usw.			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; D-40191 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstrasse 80, D-46240 Bottrop (DE). BÖCKER, Monika [DE/DE]; Im Rottfeld 14, D-42799 Leichlingen (DE). FÖRSTER, Thomas [DE/DE]; Adalbert-Stifter- Strasse 15, D-40699 Erkrath (DE). GREGER, Manfred [DE/DE]; Graudenzer Strasse 34, D-40599 Düsseldorf (DE). KRINGS, Peter [DE/DE]; Wedelstrasse 72, D-47807 Krefeld (DE). PASTURA, Amerigo [DE/DE]; Sauerbruch- strasse 3 a, D-58453 Witten (DE). PFENNIG-DAHMEN, Renate [DE/DE]; Brehmstrasse 72, D-40239 Düsseldorf			
(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING A POWDER WASHING OR CLEANING AGENT			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PULVERFÖRMIGEN WASCH- ODER REINIGUNGSMITTELS			
(57) Abstract			
<p>The invention concerns the production of compressed washing or cleaning agents of high apparent density: a pre-mixture of washing agent components containing anionic surfactants, non-ionic surfactants, builders, and (optionally) alkalisation agents is produced and compressed; more than 50 wt.% of the non-ionic surfactants are fatty acid alkylester alkoxyates of formula (I): $R^1-CO_2-(AO)_m-R^2$, (II): $R^2-CO_2-(AO)_m-R^1$ or (III), in which: R^1 stands for a branched or straight-chain, saturated or unsaturated alkyl group with 5-21 carbon atoms; R^2 stands for hydrogen or a straight-chain or branched alkyl group with 1-6 carbon atoms; R^3, R^4 and R^5 can be identical or different and can stand for hydrogen or the group (a) shown, in which R^6 can be a branched or straight-chain, saturated or unsaturated alkyl group with 5-21 carbon atoms; (a condition is that R^3, R^4 and R^5 may not all be hydrogen); AO stands for a C_2-C_4 alkylene oxide unit; m, n, o and p can be identical or different and stand for a number between 1 and 60, preferably 1 and 30, in particular 3 and 12. The process yields washing and cleaning agents of high pouring density and good solubility, without any deterioration in washing power.</p>		<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccc} CH_2 & -CH- & CH_2 & & \\ & & & & \\ O & O & O & & \\ & & & & \\ (AO)_n & (AO)_o & (AO)_p & & \end{array} \quad (III)$ $\begin{array}{ccc} & & \\ R^3 & R^4 & R^5 \end{array}$ $\begin{array}{c} O \\ \\ -C-R^6 \end{array} \quad (a)$ </div>	
(57) Zusammenfassung			
<p>Es werden verpreßte Wasch- oder Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht hergestellt, wobei ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen, enthaltend Aniontenside, Niotenside, Buildersubstanzen und gegebenenfalls Alkalisierungsmittel, hergestellt und verpreßt wird und mehr als 50 Gew.-% der eingesetzten Niotenside Fettsäurealkylesteralkoxyate mit den Formeln (I): $R^1-CO_2-(AO)_m-R^2$, (II): $R^2-CO_2-(AO)_m-R^1$ oder (III) sind, worin R^1 für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht, R^2 für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht, R^3, R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder (a), worin R^6 eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß R^3, R^4 und R^5 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, steht, AO für eine C_2-C_4-Alkylenoxydeinheit steht, m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen. Das Verfahren liefert feste Wasch- oder Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, die eine gute Löslichkeit haben, wobei die Waschleistung nicht verschlechtert wird.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Wasch- oder Reinigungsmittels

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln.

Granulare Wasch- oder Reinigungsmittel mit hohen Schüttgewichten und hohen Tensidgehalten sind bekannt und werden beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 340 013, EP 352 892 und EP 460 925 beschrieben. Die in diesen Druckschriften beschriebenen Mittel werden durch Granulierverfahren erhalten.

In der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 wird ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate beschrieben, die in Wasch- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Diese Anmeldung lehrt, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Tenside eingesetzt werden können. Dabei ist es möglich, daß die Plastifizier- und/oder Gleitmittel begrenzte Mengen an Hilfsflüssigkeiten enthalten. Zu diesen Hilfsflüssigkeiten zählen auch höher siedende, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen.

Die in der voranstehend genannten internationalen Patentanmeldung hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel enthalten anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife und weitere übliche Inhaltsstoffe wie Buildersubstanzen und gegebenenfalls Alkalisierungsmittel. Als Aniontenside werden Alkylbenzolsulfonate und Alkylsulfate genannt. Alkylbenzolsulfonate besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aus petrochemischen Grundstoffen gewonnen werden. Alkylsulfate, insbesondere die Fettalkylsulfate, basieren zwar auf nachwachsenden fettchemischen Grundstoffen, doch ist andererseits bekannt, daß sie in höheren Mengen, und insbesondere in Kombination mit Niotensiden, zu einem nicht akzeptablen Löse- und Einspülverhalten führen können.

In der internationalen Patentanmeldung WO 93/02176 wird ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht vorgeschlagen, worin man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der

...

Einarbeitung des Tensids in eine innige Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtverhältnis von flüssigem Tensid : Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt. Als Strukturbrecher können Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, deren Sulfate und/oder Disulfate, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden.

In der internationalen Patentanmeldung WO 94/13771 werden granulare Wasch- oder Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht von 700 g/l und darüber beschrieben, welche einen hohen Tensidgehalt und Anion tenside mit gutem Abbauverhalten enthalten. Zur Verbesserung des Löseverhaltens und Einspülverhaltens wird vorgeschlagen, daß die granularen Wasch- und Reinigungsmittel 20 bis 55 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls einschließlich Seife enthalten, wobei der Gehalt der Mittel an C₈-C₂₂-Alkoholsulfaten, ethoxylierten Alkoholsulfaten, α -Sulfosäureestern und Mischungen aus diesen oberhalb 8 Gew.-% liegt und das Gewichtsverhältnis aus diesen anionischen Sulfaten und/oder Sulfosäureestern zu Tensiden 10 : 1 bis 1 : 1,25 betragen soll.

In der japanischen Patentanmeldung Heisei 6-116599 werden beispielsweise granulatformige Waschmittel mit einer Schüttdichte von 0,5 bis 1,2 g/cm³ beschrieben. Die Waschmittel enthalten zur Verbesserung ihrer Löslichkeit als nichtionische Tenside Fettsäurealkylesteralkoxylate.

Wie aus dem voranstehend beschriebenen Stand der Technik ersichtlich ist, wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Löslichkeit der festen Wasch- oder Reinigungsmittel zu erhöhen. Die Erhöhung des Tensidgehalts wie sie in modernen Waschmitteln vorgenommen wird, insbesondere beim Einsatz von nichtionischen Tensiden wie z.B. ethoxylierten Fettalkoholen, führt häufig dazu, daß die festen Waschmittelteilchen verkleben, wodurch die Rieselfähigkeit und die Einspülbarkeit verschlechtert werden. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften werden die Teilchen üblicherweise ge-coated oder abgepulvert. Diese Maßnahme kann jedoch wiederum zu einer Verschlechterung der Löslichkeit führen. Hinzu kommt, daß manche Tenside beim Lösen in Wasser oder beim Verdünnen ihrer Lösungen eine Gelphase bilden. Diese Gelbildung führt zu einer deutlichen Verschlechterung sowohl der Einspülbarkeit als auch der Löslichkeit.

Ein weiteres Problem ist, daß feste Waschmittel, die ein Tensidsystem enthalten, welches dem Mittel eine gute Löslichkeit und ein gutes Einspülverhalten in üblich

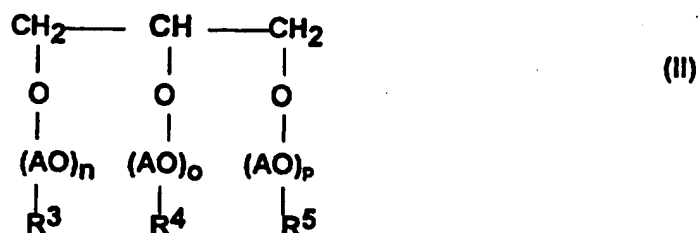
...

Haushaltswaschmaschinen verliert, häufig eine verschlechterte Waschkraft zeigen, so daß größere Mengen an Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden müssen.

Ein weiteres Ziel bei der Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln ist es, Mittel mit hohen Waschaktivsubstanzgehalten zu liefern. Insbesondere, wenn Wasch- oder Reinigungsmittel mit geringerem Schaumvermögen hergestellt werden sollen, ist es möglich, Schauminhibitoren zuzusetzen, wodurch jedoch die Kosten erhöht werden, oder den Tensidgehalt der Produkte zu senken, was jedoch zu einem erheblichen Verlust der Waschleistung führt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- oder Reinigungsmitteln mit einem hohen Schüttgewicht zu entwickeln, die eine gute Löslichkeit und ein gutes Einspülverhalten in übliche Haushaltswaschmaschinen zeigen, wobei eine mindestens gleich gute Waschkraft gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Wasch- oder Reinigungsmitteln erhalten wird, und daß die festen Wasch- oder Reinigungsmittel als Extrudate oder Tabletten mit erhöhtem Niotensidanteil hergestellt werden können, ohne daß diese verkleben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von verpreßten Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen, enthaltend Aniontenside, Niotenside, Buildersubstanzen und gegebenenfalls Alkalisierungsmittel, hergestellt und verpreßt wird, wobei mehr als 50 Gew.-% der eingesetzten Niotenside Fettsäurealkylesteralkoxyate mit den Formeln I, II oder III sind,



worin

R^1 für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,

...

R² für Wasserstoff oder ein geradkettige oder verzweigt-kettig Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,

R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder O

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ - \text{C} - \text{R}^6 \end{array}$$

worin R⁶ eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß R³, R⁴ und R⁵ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, steht,

AO für eine C₂-C₄-Alkylendioxyeinheit steht,

m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können insbesondere Extrudate und Tabletten erhalten werden.

Zur Herstellung von Extrudaten ist ein Verfahren bevorzugt, worin zuerst ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt wird. Dieses feste, bevorzugt rieselfähige Vorgemisch, wird unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und /oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wäßrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Aniontensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung des Verfahrens sowie der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorge-

misches und d r g igneten Plastifizier- und/oder Gleitmittels wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

In einer möglichen Ausführungsform dieses Verfahrens können die flüssigen Niotenside auch als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind ein Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead bestehen kann, das mit dem Niotensid oder einer wäßrigen Dispersion des Niotensids beaufschlagt wurde. Die Zugabe der flüssigen Komponente in flüssiger Form kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herstellung des Vorgemisches, aber auch bei der Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen. Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Knetzer beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Knetzer gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70 °C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Knetzer (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60 °C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar, vorzugsweise oberhalb 30 bar und insbesondere bei Drucken von 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise in kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmesser im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat in einem weit rein formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige

...

oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mit verwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt.

Es wurde festgestellt, daß extrudierte Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielsweise Perborat-Monohydrat enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150 °C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden können. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen. Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzapudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil® oder Sipemat® (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind, und Mischungen mit Zeolith. Bevorzugt sind hierbei auch hochkonzentrierte, mindestens 90 gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90 Gew.-% aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen.

Tabletten können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die Buildersubstanzen, bevorzugt amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate und gegebenenfalls alle anderen Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen beispielsweise Exzenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrücken im Bereich von 1 bis 300 bar, vorteilhafterweise im Bereich von etwa 5 bis 200 bar und insbesondere zwischen 10 und 150 bar verpreßt. Vorzugsweise erfolgt die Verpressung dabei ohne die Zugabe von Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform können die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische jedoch durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt. Hierzu zählen beispielsweise walzenkompaktierte kristalline schichtförmige oder amorphe Natriumdisilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden imprägniert wurden. Insbesondere wird hierdurch eine wasser-

...

frei Verkonfktionierung möglich, welche besonders vorteilhaft ist. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit guter Bruchfestigkeit. Die Preßbedingungen sind im jeweiligen Fall üblicherweise auf die Einstellung der gewünschten Löslichkeit der Tablette bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit bzw. Härte der Tablette zu optimieren. Dabei gilt in an sich bekannter Weise, daß höhere Preßdrucke eine Verminderung der Löslichkeit der Tablette bewirken. Bevorzugte Tabletten weisen eine Bruchfestigkeit von mindestens 55 N und insbesondere von mindestens 60 N auf. Es sind auch Tabletten mit Bruchfestigkeiten über 150 N möglich.

Als Raumform kommen praktisch alle sinnvollen handhabbaren Ausgestaltungsformen in Betracht, solange sie den Anforderung entsprechen, daß der Kontakt zur Tablettierapparatur während des Herstellungsprozesses relativ gering ist. Bevorzugt sind hierbei zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt der unten angegebenen Art. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 bis 120 g, insbesondere von 20 bis 100 g auf, wobei der Durchmesser der Tabletten üblicherweise kleiner als 100 mm ist. Bevorzugte Waschmitteltabletten weisen einen Durchmesser von maximal 80 mm und insbesondere von 30 bis 80 mm auf. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere auch im Hinblick auf verbesserte Löslichkeiten bevorzugt, mehrere, also mindestens 2 Tabletten mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung einzusetzen. Diese Tabletten besitzen vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis 40 g, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind. Das Durchmesser/Höhe-Verhältnis der Tabletten soll dahingehend optimiert sein, daß eine möglichst geringe Abrasion an den vertikalen Wänden der Tablettierapparatur (hoher Durchmesser/geringe Höhe) mit einer ausreichenden Stabilität und einer nicht zu großen Oberfläche (kleiner Durchmesser/große Höhe) gewährleistet ist. Bevorzugte Durchmesser/Höhe-Verhältnisse der zylindrischen Preßlinge liegen bei etwa 0,5:1 bis 10:1, insbesondere bei 1:1 bis 8:1.

Die in den erfindungsgemäßen pulverförmigen Waschmitteln eingesetzten Fettsäurealkylesteralkoxyrate der Formeln (I) und (II) können durch konventionelle Methoden hergestellt werden, wie z.B. durch Veresterung von Fettsäuren mit alkoxylierten niederen Alkylalkoholen oder niederen Hydroxyalkylalkoholen. Die Fettsäurealkylesteralkoxyrate der Formeln (I) und (II) können auch durch eine heterogen katalysierte Direktalkoxylierung von Fettsäurealkylester mit Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, hergestellt werden. Dieses Synthes verfahren ist in WO 90/13533 und WO 91/15441 ausführlich beschrieben. Die dabei entst h nden Produkte zeichnen sich durch eine niedrige OH-Zahl aus, die

...

Reaktion wird einstufig durchgeführt und man erhält hellfarbige Produkt. Vorzugsweise werden solche Fettsäurealkylesteralkoxylate der Form I (I) eingesetzt, die durch Ethoxylierung von Fettsäurealkylester entstehen, d.h. in denen AO in der Formel (I) für eine Ethylenoxideinheit und R^3 für eine kurzkettige Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe oder deren Isomeren steht. Die als Ausgangsstoffe dienenden Fettsäurealkylester können sowohl aus natürlichen Ölen und Fetten gewonnen als auch auf synthetischem Wege hergestellt werden.

Die Partialglyceridalkoxylate gemäß Formel (III) können beispielsweise durch Alkoxylierung von Triglyceriden in Gegenwart von Polyolen, hier insbesondere in Gegenwart von Glycerin, erhalten werden.

Vorzugsweise werden mehr als 50 Gew.-% der eingesetzten Niotenside in Form der ethoxylierten Fettsäurealkylester gemäß Formel (I) eingesetzt, wobei C_{12} - C_{18} -Fettsäuremethylester mit 1 bis 30 EO und insbesondere mit 3 bis 12 besonders bevorzugt sind. Dabei können ethoxylierte Fettsäurealkylester in flüssiger, pastöser oder fester, compoundierter Form in das Verfahren eingebracht werden. So ist es bevorzugt, ein festes Compound, enthaltend Aniontenside und ethoxylierte Fettsäurealkylester, und/oder ein builderhaltiges festes Compound, insbesondere silikathaltiges Compound, welches mit ethoxylierten Fettsäurealkylestern imprägniert ist, einzusetzen.

Sollen die erfindungsgemäßen pulverförmigen Waschmittel zur Entfernung lipophiler Anschmutzungen verwendet werden, wählt man bevorzugt Fettsäurealkylesteralkoxylate mit im erfindungsgemäßen Bereich liegendem niedrigen Ethoxylierungsgrad; sollen hydrophile Anschmutzungen entfernt werden, ist der Einsatz von Fettsäurealkylesterethoxylaten mit im erfindungsgemäßen Bereich liegenden höheren Ethoxylierungsgrad zweckmäßig.

Die Verbindungen mit den Formeln I, II oder III können allein oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Als weitere nichtionische Tenside können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisie-

...

rungsgrad x , d r die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Die Alkylglykoside zeichnen sich dadurch aus, daß sie leicht abbaubar und somit ökologisch unbedenklich sind.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel IV,



in der R^7CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^8 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und $[Z]$ für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Als weitere nichtionische Tenside können auch alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, Alkohole eingesetzt werden. Die ethoxylierten Alkohole leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen ab und weisen durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol auf. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12} - C_{14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9 - C_{11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13} - C_{15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12} - C_{18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12} - C_{14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12} - C_{18} -Alkohol mit 5 EO. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu den voranstehend genannten ethoxylierten Fettalkoholen können auch solche mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf den Einsatz von ethoxylierten Alkoholen verzichtet.

Im fertigen Mittel können die nichtionischen Tenside in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das fertige Mittel Verbindungen mit der Formeln I, II oder III in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden nichtionische Tenside eingesetzt, von denen mindestens 50 % Gew.-% Fettsäurealkylesteralkoxylate mit der Formel I und als Rest alkoxylierte Alkohole und/oder Alkylpolyglykoside und/oder Polyhydroxyfettsäureamide der allgemeinen Formel IV sind, wobei das Gewichtsverhältnis der Fettsäurealkylesteralkoxylate zu den alkoxylierten Alkoholen und/oder Alkylpolyglykosiden und/oder Polyhydroxyfettsäureamiden 1 : 1 bis 9 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 3 : 1 betragen kann.

Als weitere Komponenten können Strukturbrecher eingesetzt werden, sie sind aber in den erfindungsgemäßen Extrudaten nicht erforderlich um die Verarbeitbarkeit von Extrudaten zu verbessern. Als Strukturbrecher eignen sich besonders ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen. Die nichtionischen Tenside und die Strukturbrecher können in einem Verhältnis von nichtionischem Tensid zu Strukturbrecher von 1:1 bis 15:1 eingesetzt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wasch- oder Reinigungsmittel zeigen eine verbesserte Lösegeschwindigkeit und ein verbessertes Einspülverhalten bei Temperaturen zwischen 15 und 60 °C und insbesondere zwischen 20 und 45 °C. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 15 bis 55 Gew.-%, insbesondere 20 bis 55 Gew.-%, Tenside enthalten.

Neben den voranstehend beschriebenen Tensiden können auch anionische Tenside enthalten sein. Die anionischen Tenside können ausgewählt sein aus der Gruppe der C₆-C₁₈-Alkylsulfate, C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, C₆-C₁₈-Alkansulfonate, C₆-C₁₈-Alkylpolyglykolethersulfate, α -Olefinsulfonate, C₆-C₁₈-Alkylpolyglykolethersulfonate, Glycerinethersulfonate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfosuccinate, Sulfotriglyceride, C₆-C₁₈-Fettsäureamidethersulfate, C₆-C₁₈-Alkylcarboxylate, Fettsäureisethionate, N-C₆-C₁₈-Acyl-Sarconisate, N-C₆-C₁₈-Acyl-Taurid und -Methyltauride, C₆-C₁₈-Alkyloligoglucosidsulfate, C₆-C₁₈-Alkylphosphate, Fettsäuren sowie deren Mischungen.

Weit re möglich anionische Bestandteile sind die sogenannten Disalze, welche durch Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten, überwiegend auf natürlichen Rohstoffen basierenden Fettsäuren durch Umsetzung mit Schwefeltrioxid und anschließende Überführung in die Alkalimetallsalze erhalten werden, wobei die Umsetzung gesättigter Fettsäuren zu Disalzen führt, die in α -Stellung sulfoniert sind, während die Umsetzung ungesättigter Fettsäuren Disalze ergibt, die überwiegend innenständig an den ehemals doppeltgebundenen C-Atomen sulfoniert sind. Diese Verbindungen lassen sich gut in pulverförmige Waschmittel einarbeiten. Bevorzugte Disalze leiten sich von Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen insbesondere natürlichen Ursprungs ab, die eine C-Kettenlänge zwischen 8 und 18 und vorzugsweise zwischen 12 und 18 aufweisen.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 35, insbesondere 8 bis 30 Gew.-%. Die Anion tenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, zumindest einen Teil der eingesetzten Anion tenside als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Anion tenside in Form einer wäßrigen Tensidpaste in das Verfahren einzubringen.

Die nichtionischen und anionischen Tenside können in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Kombination aus den Verbindungen der Formeln I und II und gegebenenfalls weiteren nichtionischen Tensiden und C₈-C₁₈-Alkylsulfaten und/oder C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonaten und/oder Monoglyceridsulfaten eingesetzt.

Das erfindungsgemäß hergestellte pulverförmige Waschmittel kann übliche Builder enthalten. Die Builder können im erfindungsgemäßen Mittel in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten sein.

Als Builder können beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith sowie Alkalisilikate eingesetzt werden. Als Zeolith ist Zeolith vom A-Typ oder vom P-Typ bevorzugt. Geeignet sind auch Gemische aus Zeolith A oder P und X, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter

30 % li gt. G ignete Z olithe weis n praktisch k ine Teilch n größer als 30 µm auf und best hen vorzugsweise zu wenigstens 80 % aus T ilchen iner Größ kleiner als 10 µm. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 und 4,5 µm, insbesondere zwischen 2,0 und 4,0 µm auf. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% und insbesondere 32 bis 45 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf, vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-%.

Werden Alkalisilikate als Builder verwendet, so werden diese in der Regel als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Sie können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil[®] (Henkel) im Handel erhältlich. Weitere bevorzugte amorphe Silikate sind solche, die beispielsweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen 44 00 024, 44 15 362, 44 06 591, 44 06 592 und 44 08 359 hergestellt werden können. Auch im Handel erhältliche Carbonat-Silikat-Compounds können eingesetzt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1y}\cdot\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO91/08171 beschrieben ist. Der Gehalt der Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Zeolith : amorphes Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, beträgt vorzugsweise 4:1 bis 10:1. Die kristallinen Schichtsilikate werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, mindestens 5:1 beträgt. In Mitt In, die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt

das G wichtsv rhälttnis amorphes Alkalisilikat : kristallines Alkalisilikat vorzugsweise 1:2 bis 2:1 und insbesondere 1:1 bis 2:1. Derartige Silikate können auch als Träger für nichtionische Tenside dienen.

Als weitere Gerüststoffe können auch polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren enthalten sein. Diese polymeren Carboxylate bzw. Carbonsäuren können im erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% vorliegen. Es kommen polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350 in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, in Betracht, wie Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70 % Acrylsäure und 50 bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200000, vorzugsweise 50000 bis 120000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50000 bis 100000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Anstelle der genannten Copolymere können auch Terpolymere oder Gemische aus Copolymeren und Terpolymeren eingesetzt werden. Diese organischen Builder können in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten sein. Auch Polymere mit mehr als 2 verschiedenen Monomereinheiten, insbesondere solche, die biologisch abbaubar sind, werden bevorzugt eingesetzt. Derartige Polymere können beispielsweise bei der Firma Stockhausen (Bundesrepublik Deutschland) erworben werden. Auch Polymere gemäß den Patentanmeldungen DE-A-43 03 320 und P 44 17 734.6, welche als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat enthalten, werden bevorzugt eingesetzt.

Weitere brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäure, Aminocarbonsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

...

Die Erfindungsgemäß hergestellten Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure oder Diperoxydodecandisäure. Die Waschmittel enthalten vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, wobei bevorzugt Natriumperboratmonohydrat oder -tetrahydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von $60^\circ C$ und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden, die mit H_2O_2 organische Persäuren bilden. Beispiele hierfür sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkyldiamine, insbesondere Tetraacetylethyldiamin, acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetylglukosyl, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoyloxybenzolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethyldiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 255 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. Es kann auch extrudiertes TAED eingesetzt werden, welches ≥ 70 Gew.-% TAED, 15 bis 25 Gew.-% C_{12-18} -Fettalkoholsulfat und 2 bis 6 Gew.-% Soda enthält. Der Gehalt an Bleichaktivatoren in den bleichmittelhaltigen Waschmitteln liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:1 bis 1:4,5, vorzugsweise von 1:2 bis 1:3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Waschmittel 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe. Es können auch Neutralsalze in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten sein, ihr Anteil ist bevorzugt ≤ 10 Gew.-%.

Ferner kann das Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-%, betragen.

Geeignete Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemisch mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine,

Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z.B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die pulverförmigen Waschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Die Wasch- oder Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompakter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels einer Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden dabei schwach schäumende Wasch- oder Geschirrspülmittel, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, hergestellt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden schäumende Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere für den manuellen Gebrauch, hergestellt.

Herstellung

Es wurden Mittel mit unterschiedlichen Fettsäurealkylesteralkoxylaten und Aniontensiden hergestellt. Die Vergleichsrezepturen enthalten Fettalkoholderivate. Die Grundrezeptur ist in Tabelle 1 wiedergegeben, Tabelle 2 enthält die verschiedenen Fettsäurealkylesteralkoxylate und Aniontenside sowie die in den Vergleichsrezepturen eingesetzten Fettalkoholderivate.

Die Mittel mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen wurden gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO91/02047 extrudiert. Dabei wurden das Enzym und der Bleichaktivator in granularer Form nachträglich zum Extrudat hinzugefügt.

Tabelle 1

Komponente	Menge (Gew.-%)
Aniontensid	12,0
Fettsäurealkylesteralkyloxylat bzw. Fettalkoholderivat	13,0
Na-Seife	0,8
Polyethylenglykol (relative Molekül- masse 400)	2,0
Zeolith A (wasserfreie Aktivsubstanz)	28,0
Citrat	3,0
amorphes Natriumdisilikat	2,0
Natriumperboratmonohydrat	20,0
Bleichaktivator (TAED)	6,0
Protease	1,24
Lipase	1,00
Parfüm	0,45
Silikonentschäumer	0,6
Wasser und Salze aus Rohstoffen	ad 100

Tabelle 2

Rezeptur-Nr.	Nichtionisches Tensid		Anionisches Tensid
	Fettalkoholderivat	Fettsäurealkyl- esteralkoxylat	
1		C _{12/18} -Fettsäure-methylester x 5 EO	C _{12/18} -Fettalkoholsulfat
2		C _{12/18} -Fettsäure-methylester x 4,5 EO	"
3		C _{12/18} -Fettsäure-methylester x 6 EO	"
4		C _{12/18} -Fettsäure-methylester x 12 EO	"
5		C _{12/18} -Fettsäure-n-butylester x 12 EO	"
6		C _{16/18} -Fettsäure-methylester x 5 EO	"
7		C _{12/18} -Fettsäure-monoglycerid x 9 EO	"
8		Sojafettsäuretriglycerid x 25 EO (Doppelbindungen in der Sojafettsäure sind epoxydiert)	"
V1 (Vergl.)	Na-C _{12/18} -Fettalkohol X 5 EO	-	"
9	-	C _{12/18} -Fettsäure-ethylester x 12 EO	C _{11/13} -Alkylbenzol-sulfonat
10	-	C _{12/18} -Fettsäure-n-butylester x 12 EO	"
V2 (Vergl.)	Na-C _{12/18} -Fettalkohol X 5 EO	-	"

Das G l v r h a l t n, die Löslichkeit und das Einspülverhalten d r in d n Tabelle 1 und 2 g n a n n t e n R z p t u r e n w u r d e b e s t i m m t.

Gelverhalten

Zur Bestimmung des Gelverhaltens wurden 25 g des Mittels in ein 400 ml-Becherglas mit 200 ml Wasser ohne Rühren zügig gegeben. Die Gelbildung wurde beobachtet. Die Menge des gebildeten Geles wurde mit Noten von 0 bis 6 bewertet, wobei die Noten wie folgt vergeben wurden:

- 1 keine Gelbildung
- 2 Viskositätserhöhung ohne Gelbildung, die sich von selbst zurückbildet
- 3 Gelbildung, die sich nach kurzem Umrühren mit dem Glasstab auflöst
- 4 leichte Gelbildung, das Gel setzt sich am Glasrand ab und verflüssigt sich unter Fingerdruck
- 5 leichte Gelbildung, das Gel setzt sich am Glasrand ab und läßt sich unter Fingerdruck nicht verflüssigen
- 6 starke Gelbildung, Gel läßt sich am Glasstab aus dem Wasser ziehen

Bestimmung des Löseverhaltens

In einer Schüssel wurden 32 g des Mittels in 4 l Wasser (16 °d) bei einer Temperatur von 30°C 15 Sekunden mit der Hand vorgelöst. Dann wurde ein Nicki-Pullover dreimal untergetaucht, gedrückt und um 90° gedreht. Nach einer Minute wurde der Pullover aus der Waschlauge genommen und ausgewrungen. Die Waschlauge wurde abdekaniert, die Rückstände auf ein Sieb überführt und bei 40°C getrocknet. Die Rückstände werden in Gew.-% angegeben.

Die Löslichkeit wurde bei unterschiedlichen Korngrößen K bestimmt:

- A: 1,6 > K > 1,25 mm
B: 1,25 > K > 1,0 mm
C: 1,0 > K > 0,8 mm

Die Versuchsergebnisse des Gelverhaltens und der Löslichkeit sind in Tabelle 3 wiedergeben. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit einerseits von der Korngröße, aber insbesondere vom Gelverhalten der Mittel abhängt.

Schaumverhalten

Die Schaumprüfung wurde bei einer Temperatur von 60°C und einer Wasserhärte von 16 \pm 2°d durchgeführt. Das Mittel wurde in einer Konzentration von 45,9 g/l Wasser dosiert. Die Menge des gebildeten Schaumes wurde mit Noten von 0 bis 6 bewertet, wobei die Noten wie folgt vergeben wurden:

- 0 kein Schaum
- 1 Schaum im Bullauge der Waschmaschine gerade sichtbar
- 3 Bullauge der Waschmaschine bis zur Hälfte mit Schaum bedeckt
- 5 Bullauge der Waschmaschine nahezu vollständig mit Schaum bedeckt
- 6 Übersäumen, d.h. Austreten des Schaums aus der Waschmaschine

Tabelle 3

Rezeptur-Nr.	Gelverhalten	Löslichkeit		
		A	B	C
1	1,5	15	10	6
2	1,5	11	5	5
3	1,5	10	6	4
4	2	9	3	4
5	1	6	2	2
6	2,5	7	3	2
7	2,5	20	12	7
8	1	11	5	2
V1	6	32	24	14
9	2	10	5	5
10	1	7	2	1
V2	6	25	14	7

Einspülverhalten

Zur Bestimmung des Einspülverhaltens der Extrudate wurden 80 g der Extrudate in die Einspülrinnen der handelsüblichen Waschmaschinen Elektrolux Öko 3, Quelle Privileg 1100 und Miele Novotronic W717 gegeben und nach einer Ruhezeit von 1 Minute bei einem Druck von 0,5 bar 12,7 l, 11,7 l bzw. 13,1 l Wasser eingespeist. Die Menge des danach verbliebenen Rückstands wurde jeweils ausgewogen. Der in Tabelle 4 angegebene Wert ist der Durchschnittswert aus diesen 3 Messungen.

Einspülbarkeit in die Einspülkammer:

- A: Anfangswert
- B: Nach 4 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur
- C: Nach 4 Wochen Lagerung in der Klimazelle bei 80 % rel. Luftfeuchtigkeit und 30°C

Die erfindungsgemäßen Mitt I wiesen alle eine hervorragende Einspülbarkeit auf.

Durch den Einsatz der Fettsäurealkylesteralkoxylate wurde somit sowohl die Löslichkeit als auch die Einspülbarkeit verpreßter Granulate (Extrudate) entscheidend verbessert. Analoge Ergebnisse wurden auch für Tabletten erhalten.

Tabelle 4

Rezeptur-Nr.	Einspülbarkeit		
	A	B	C
1	3	0,5	1
2	4	2	2
3	5	3	2
4	7	7	5
5	3	2	1
6	4	3	1
7	3	0,5	0,5
8	5	4	2
V1	23	23	24
9	5	3	2
10	4	3	2
V2	19	15	16

Waschkraft

Die Prüfung der Waschleistung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,0 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche (Bettwäsche, Tischwäsche, Leibwäsche) und 0,5 kg Testgewebe beschickt. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäscheforschungsanstalt Krefeld), Nessel, Wirkware (Baumwolltricot) und Frotteegewebe verwendet.

Waschbedingungen: Leitungswasser von 23°C (Äquivalent 230 mg CaO/l), Hauptwaschgang 8,0 g/l bei 30°C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90°C), Flottenverhältnis (kg Wäsche: Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:4, fünfmaliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Die Testgewebe waren mit Fett-/Pigment-Anschmutzungen versehen. Die Waschwirkung wird durch Messung der Remission bestimmt. (Messung des Weißgrades: Zeiss-Reflektometer, 465 nm, Ausblendung des Aufheller-Effektes). Die Versuche wurden jeweils sechsmal wiederholt. Die angegebenen Remissionswerte sind die Durchschnittswerte über alle Messungen. Das gewaschene Testgewebe wurde auf den Restfettgehalt untersucht. Die ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel die größte Menge an Fett auf dem Testgewebe entfernt werden konnte.

Die Waschkraft und das Schaumverhalten der Beispiele 1 bis 6, 9 und 10 wurde mit den Vergleichsbeispielen V1 und V2 verglichen. Außerdem wurde für diese Beispiele das Schaumverhalten getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt.

A: Nach Herstellung

B: Nach 16 Wochen Lagerung in der Klimazelle bei 80 % rel. Luftfeuchtigkeit und 30°C

Tabelle 5

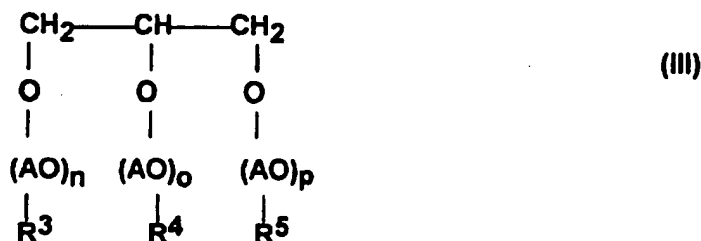
Rezeptur-Nr.	Waschkraft		Schaumverhalten	
	A	B	A	B
1	62	63	0	0
2	60	62	0	0
3	62	60	0,1	0
4	61	60	0,2	0,2
5	62	62	0,1	0,1
6	60	61	0	0
V1	61	61	4,5	4,5
9	61	60	0,2	0,2
10	62	61	0,1	0,1
V2	61	61	4,5	4,5

Aus den voranstehenden Versuchsergebnissen wird deutlich, daß in den erfindungsgemäßen Rezepturen die Waschkraft erhalten bleibt.

Das Schaumverhalten kann bekannterweise beispielsweise durch den Einsatz anderer Tenside oder der Tenside in anderen Gewichtsverhältnissen gezielt eingestellt werden. Auf diese Weise konnten stärker schäumende Mittel erhalten werden, die sich insbesondere für den manuellen Gebrauch eignen.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von verpreßten Wasch- oder Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen, enthaltend Aniontenside, Niotenside, Buildersubstanzen und gegebenenfalls Alkalisierungsmittel, hergestellt und verpreßt wird, dadurch gekennzeichnet, daß mehr als 50 Gew.-% der eingesetzten Niotenside Fettsäurealkylesteralkoxylate mit den Formeln I, II oder III sind,



worin

R^1 für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,

R^2 für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,

R^3 , R^4 und R^5 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder



- C - R^6 , worin R^6 eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß R^3 , R^4 und R^5 nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, steht,

AO für eine C_2 - C_4 -Alkylenoxydeinheit steht,

m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60 stehen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß m, n, o und p für eine Zahl zwischen 1 bis 30 und insbesondere zwischen 3 bis 12 stehen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorge-
misch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit
Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken
zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem
Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte
Granulatdimension zugeschnitten wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch
zu Tabletten verpreßt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß C₁₂-
C₁₈-Fettsäuremethylester mit 1 bis 30 EO und insbesondere mit 3 bis 12 EO
eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß ein
festes Compound, enthaltend Aniontenside und ethoxylierte Fettsäuremethylester
und/oder ein builderhaltiges festes Compound, insbesondere ein silikathaltiges
Compound, welches mit ethoxylierten Fettsäurealkylestern imprägniert ist,
eingesetzt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man
mindestens 50 Gew.-% der eingesetzten nichtionischen Tenside als
Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I) und als weitere nichtionische Tenside
alkoxylierte Alkohole und/oder Alkylpolyglykoside und/oder Polyhydroxyfettsäure-
amide einsetzt, wobei das Gewichtsverhältnis der Fettsäurealkylesteralkoxylate zu
den alkoxylierten Alkoholen und/oder Alkylpolyglykosiden und/oder Polyhydroxy-
fettsäureamiden 1 : 1 bis 9 : 1 beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man
Aniontenside in fester oder flüssiger bis pastöser Form einsetzt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schüttgewicht der Wasch- oder Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein schwachschäumendes Wasch- oder Geschirrspülmittel, insbesondere für den maschinellen Gebrauch, hergestellt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein schäumendes Wasch- oder Reinigungsmittel, insbesondere für den manuellen Gebrauch, hergestellt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/00994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C11D17/06 C11D17/00 C11D1/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9421 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 94-174022 XP002008123 & JP,A,06 116 599 (LION CORP) , 26 April 1994 cited in the application see abstract ---	1,2,5,9, 11
A	EP,A,0 266 200 (UNILEVER) 4 May 1988 see page 2, line 39 - line 44 see page 3, line 39 - line 44; claims; examples --- -/--	1,2,4,5, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 1996

Date of mailing of the international search report

19. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .onal Application No

PCT/EP 96/00994

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,5 382 375 (YOU SEONG-SOO ET AL) 17 January 1995 see claims; examples ---	1,2,5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 92-245794 XP002008141 & JP,A,04 164 999 (KAO CORP) , 10 June 1992 see abstract ---	1,2,4,5, 11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9420 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 94-164283 XP002008142 & JP,A,06 108 099 (LION CORP) , 19 April 1994 see abstract ---	1,2,4,5, 11
A	EP,A,0 586 323 (KAO CORP S A) 9 March 1994 see claims; examples -----	1,2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/00994

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0266200	04-05-88	US-A- 4811031 US-A- 4911860	07-03-89 27-03-90
-----	-----	-----	-----
US-A-5382375	17-01-95	KR-B- 9405766 JP-A- 5125398 JP-B- 7010997	23-06-94 21-05-93 08-02-95
-----	-----	-----	-----
EP-A-0586323	09-03-94	AT-T- 136579 DE-D- 69302151 US-A- 5403509	15-04-96 15-05-96 04-04-95
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. onales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D17/00 C11D17/00 C11D1/74

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9421 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 94-174022 XP002008123 & JP,A,06 116 599 (LION CORP) , 26.April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1,2,5,9, 11
A	EP,A,0 266 200 (UNILEVER) 4.Mai 1988 siehe Seite 2, Zeile 39 - Zeile 44 siehe Seite 3, Zeile 39 - Zeile 44; Ansprüche; Beispiele --- -/--	1,2,4,5, 11

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11.Juli 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19. 07. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00994

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,5 382 375 (YOU SEONG-SOO ET AL) 17.Januar 1995 siehe Ansprüche; Beispiele ---	1,2,5
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9230 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 92-245794 XP002008141 & JP,A,04 164 999 (KAO CORP) , 10.Juni 1992 siehe Zusammenfassung ---	1,2,4,5, 11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9420 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 94-164283 XP002008142 & JP,A,06 108 099 (LION CORP) , 19.April 1994 siehe Zusammenfassung ---	1,2,4,5, 11
A	EP,A,0 586 323 (KAO CORP S A) 9.März 1994 siehe Ansprüche; Beispiele -----	1,2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. J. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00994

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0266200	04-05-88	US-A- 4811031	07-03-89
		US-A- 4911860	27-03-90
US-A-5382375	17-01-95	KR-B- 9405766	23-06-94
		JP-A- 5125398	21-05-93
		JP-B- 7010997	08-02-95
EP-A-0586323	09-03-94	AT-T- 136579	15-04-96
		DE-D- 69302151	15-05-96
		US-A- 5403509	04-04-95

THIS PAGE BLANK (USPTO)
